

com. NO 98/15562

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表 2000-508340

(P 2000-508340A)

(43) 公表日 平成12年7月4日 (2000. 7. 4)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 F	9/535	C 0 7 F	9/535
H 0 1 M	6/16	H 0 1 M	6/16
	10/40		10/40
			A
			A

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願平10-517126  
 (86) (22) 出願日 平成9年9月24日 (1997. 9. 24)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年3月30日 (1999. 3. 30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP97/05230  
 (87) 国際公開番号 WO98/15562  
 (87) 国際公開日 平成10年4月16日 (1998. 4. 16)  
 (31) 優先権主張番号 196 41 138. 6  
 (32) 優先日 平成8年10月5日 (1996. 10. 5)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 メルク パテント ゲゼルシャフト ミット  
 ベシュレンクテル ハフトング  
 ドイツ連邦共和国 デー—64293 ダルム  
 シュタット フランクフルター シュトラ  
 ーセ 250  
 (72) 発明者 ザートウリ、ペーター  
 ドイツ連邦共和国 デー—47495 ライン  
 ベルク フォン ベリンゲン—シュトラ  
 ーセ 62  
 (74) 代理人 弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロリン酸リチウムおよびそれらの導電塩としての使用

(57) 【要約】

本発明は、一般式  $\text{Li}^+ [\text{PF}_a (\text{C}_b\text{F}_c (\text{CF}_3)_d)_e]^-$

(I) {式中、aは

1、2、3、4または5、bは0または1、cは0、1、2または3、dは0、1、2または3、かつeは1、2、3または4である (ただし、リガンド  $(\text{C}_b\text{F}_c (\text{CF}_3)_d)_e$  は異なってもよいという条件で、a+eの和は6に等しく、b+c+dの和は3に等しく、かつ、bとcは同時に0とならない) } で示される新規フルオロリン酸リチウム、該化合物の製造方法、それらの電解質への使用、ならびに該電解質を用いて製造されるリチウム電池に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 1. 一般式



{式中、

a は1、2、3、4または5、

b は0または1、

c は0、1、2または3、

d は0、1、2または3、かつ

e は1、2、3または4である

(ただし、リガンド(CH<sub>b</sub>F<sub>c</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>d</sub>)は異なってもよいという条件で、a+eの和は6に等しく、b+c+dの和は3に等しく、かつ、bとcは同時に0とならない) }

で示されるフルオロリン酸リチウムの製造方法であって、

a) 不活性溶媒中のモノクロロ-またはフルオロ-、ジクロロ-またはジフルオロ、クロロフルオロアルキルホスフィン類、クロロモノ-、クロロジ-、クロロトリ-またはクロロテトラアルキルホスホラン類、フルオロモノ-、フルオロジ-、フルオロトリ-またはフルオロテトラアルキルホスホラン類、もしくはトリフルオロモノヒドロアルキルホスホラン類、

b) 得られた生成混合物が、おそらくは蒸留により種々のフッ素化生成物へと分離すること、および

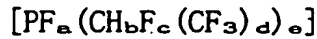
c) 前記フッ素化アルキルホスフィン類を非プロトン性の極性溶媒中、-35ないし60℃の温度でフッ化リチウムと反応させることを特徴とする方法。

2. -20℃ないし室温、常圧でフッ素化を行うことを特徴とする請求項1記載の方法。

3. フッ素化生成物の蒸留精製を不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項1記載の方法。

4. フッ化リチウムとの反応を室温で行うことを特徴とする請求項1記載の方法。

5. 請求項1記載の式(I)で示される化合物を製造するための中間生成物としての、一般式



(Ia)

{式中、式(I)と同様、

bは0または1、

cは0、1、2または3、

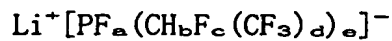
dは0、1、2または3、かつ

eは1、2、3または4であるが、

aは1、2、3または4である}

で示される化合物。

## 6. 一般式



(I)

{式中、

aは1、2、3、4または5、

bは0または1、

cは0、1、2または3、

dは0、1、2または3、かつ

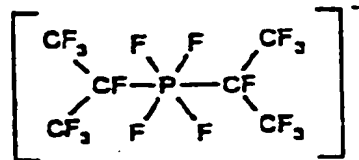
eは1、2、3または4である

(ただし、リガンド $(\text{CH}_b\text{F}_c(\text{CF}_3)_d)$ は異なってもよいという条件で、 $a+e$ の和は6に等しく、 $b+c+d$ の和は3に等しく、かつ、bとcは同時に0とならない) }

で示されるフルオロリン酸リチウム。

## 7. 請求項6記載のフルオロリン酸リチウム。

a)

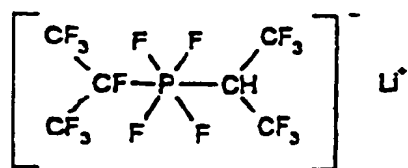

 $\text{Li}^+$ 

(II)

b)

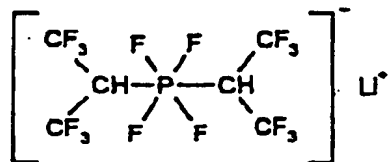
(4)

特表 2000-508340



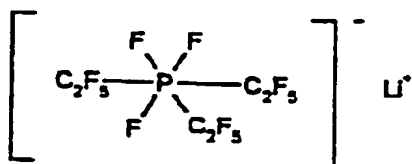
(III)

c)



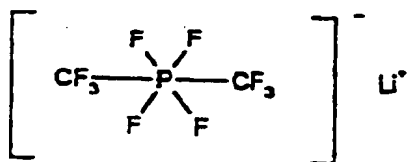
(IV)

d)



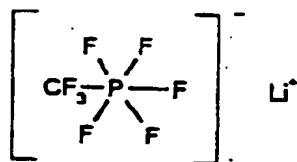
(V)

e)



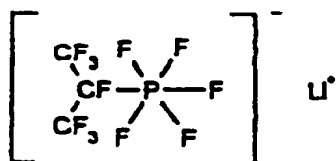
(VI)

f)



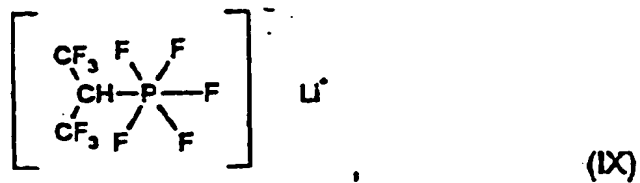
(VII)

g)



(VIII)

h)



8. リチウム電池中の導電塩としての、請求項 6 および 7 に記載のフルオロリン酸リチウムの使用。

9. 請求項 6 および 7 に記載の一般式 (I) で示されるフルオロリン酸リチウムを含んでなるリチウム電池用電解質。

10. 請求項 9 に記載の電解質を含んでなる二次リチウム電池。

## 【発明の詳細な説明】

フルオロリン酸リチウムおよびそれらの導電塩としての使用

本発明は一般式  $\text{Li}^+[\text{PF}_a(\text{CH}_b\text{F}_c(\text{CF}_3)_d)_e]^-$  (I)

{式中、

a は1、2、3、4または5、

b は0または1、

c は0、1、2または3、

d は0、1、2または3、かつ

e は1、2、3または4である

(ただし、リガンド  $(\text{CH}_b\text{F}_c(\text{CF}_3)_d)$  は異なってもよいという条件で、 $a+e$  の和は6に等しく、 $b+c+d$  の和は3に等しく、かつ、bとcは同時に0とならない) }

で示される新規なフルオロリン酸リチウム、該化合物の製造方法、それらの電解質としての使用、また該電解質を用いて製造されるリチウム電池に関する。

本発明はまた、一般式  $[\text{PF}_a(\text{CH}_b\text{F}_c(\text{CF}_3)_d)_e]$  (Ia)

{式中、式(I)と同様、

b は0または1、

c は0、1、2または3、

d は0、1、2または3、かつ

e は1、2、3または4であるが、

a は1、2、3または4である}

で示される化合物であって、式(I)で示される化合物の製造のための中間体として必要な化合物に関する。

通常、リチウム二次電池において、ヘキサフルオロリン酸リチウムが導電塩として用いられている。この場合の不利な点は、この塩の加水分解抵抗性が比較的小さいことである。従って、この塩の代替物を見出すために種々の実験が行われた。例えば、WO 88/03331には、リチウム二次電池用の非水性電解質中で導電塩として用いることのできる、それらのリチウム塩を含む環状パーフルオロアルカンビス(スルホニル)イミドについて記載されている。しかしながら、実験により明

らかにされたように、かかる化合物は多大なる費用によってのみ製造が可能で、また、合成後には望ましくない副生成物を除かなければならない。電池電解質の構成要素としての適用のためには再現性が不可欠であるので、この塩の精製が必要である。

従って、本発明の目的は、リチウム電池に使用するための電解質として適切な導電塩を提供することである。本発明の目的は、また、本発明の導電塩が容易かつ安価に製造できる方法を提供することである。

本発明の目的は、一般式



{式中、

a は1、2、3、4または5、

b は0または1、

c は0、1、2または3、

d は0、1、2または3、かつ

e は1、2、3または4である

(ただし、リガンド $(\text{CH}_b\text{F}_c(\text{CF}_3)_d)_e$ は異なってもよいという条件で、 $a+e$ の和は6に等しく、 $b+c+d$ の和は3に等しく、かつ、bとcは同時に0とならない) } で示される新規フルオロリン酸リチウムにより達成され、このフルオロリン酸リチウムは、従来、リチウム二次電池において導電塩として使用されているヘキサフルオロリン酸リチウムと置換可能で、また後者との混合物としても使用することもできる。

従って、本発明は、式(I)で示される本発明の新規塩、およびそれらの製造方法、ならびに一般式(Ia)



{式中、式(I)と同様、

b は0または1、

c は0、1、2または3、

d は0、1、2または3、かつ

e は1、2、3または4であるが、

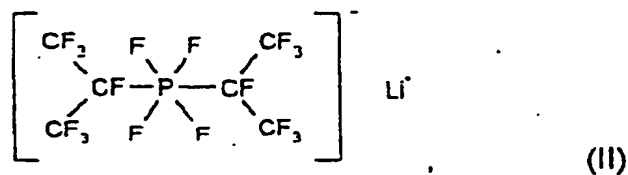
a は1、2、3または4である}

で示される化合物であって、一般式(I)で示される塩の製造のための中間体として必要な化合物にも関する。

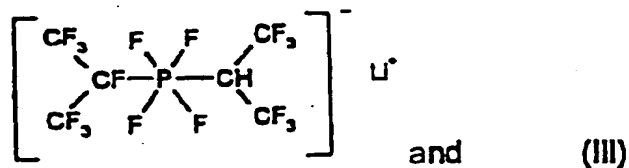
最後に、本発明はまた、本発明の塩を含んでなる電解質および該電解質を用いて製造される電気化学電池に関する。かかる電気化学電池は、式(I)のリチウム化合物を含んでなる一次または二次電池のいずれかであってよい。

本発明は特に、以下のリチウム塩、

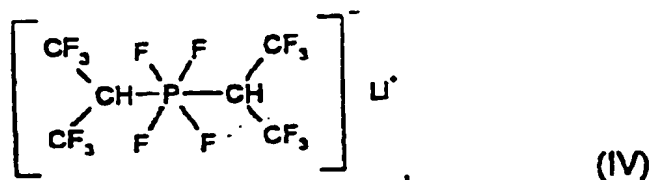
a)



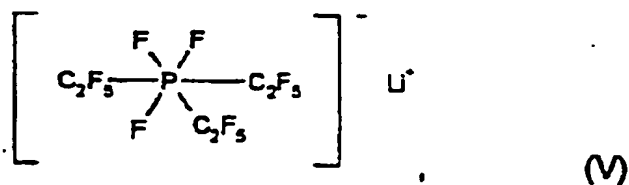
b)



c)

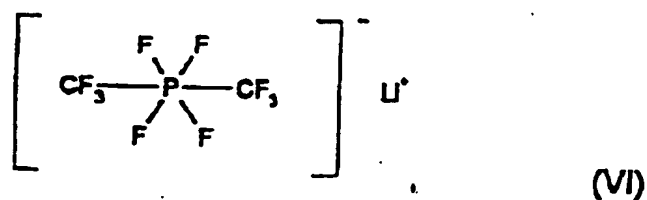


d)

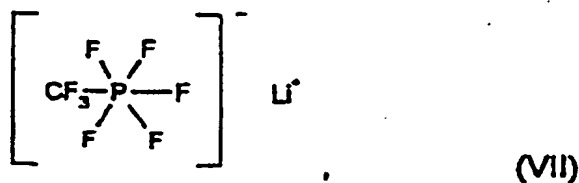


e)

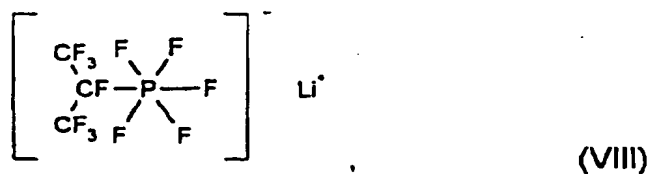




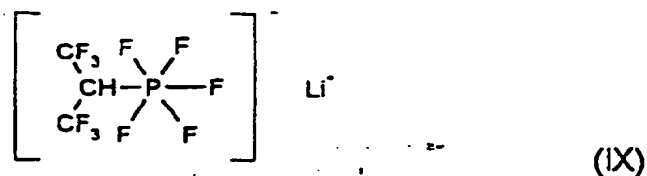
f)



g)



h)



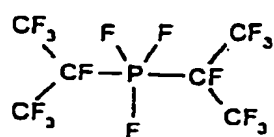
電解質中の導電塩としてのそれらの使用、それらを含んでなる電解質、また該化合物が導電塩として含まれるリチウム電池に関する。

本発明の塩を製造するためには、第一の工程で、適切なモノクロロ-またはフルオロ-、ジクロロ-またはジフルオロ-、クロロフルオロアルキルホスフィン類、クロロモノ-、クロロジ-、クロロトリ-またはクロロテトラアルキルホスホラン類、フルオロモノ-、フルオロジ-、フルオロトリ-またはフルオロテトラアルキルホスホラン類、もしくはトリフルオロモノヒドロアルキルホスホラン類を溶媒中に取り、公知の方法で、常圧下、 $-15^{\circ}\text{C}$ ないし $20^{\circ}\text{C}$ の温度にて電気化学的にフッ素化する。フッ化水素はこの反応の溶媒として適切である。理論的電気量の、90ないし1

50%、特に110ないし130%が消費された時点でフッ素化反応を終了させる。これは電量測定により決定する。

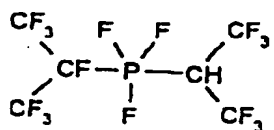
反応時間によって、フッ素により完全に飽和された化合物と、部分的にフッ素化された化合物の双方を含んでなる生成混合物が得られる。例えば、以下の生成物はクロロジイソプロピルホスフィンのフッ素化により得られる：

a)



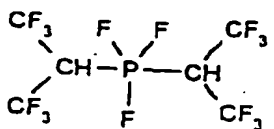
(IIa)

b)



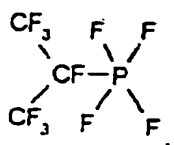
(IIb)

c)



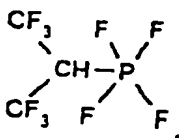
(IIc)

d)



(IIId)

e)



(Ile)

式(I)で示される本発明の実際の塩は、第一の工程で得られたフッ化アルキルホスホラン(II)を、好ましくは、例えばジメチルエーテル、ジメトキシエタンまたはそれらの混合物のような適切な非プロトン性の極性溶媒中の無水条件下で蒸留分離した後に、生成混合物として取り、次いで、反応性に応じて-35℃ないし60℃、好ましくは室温付近でフッ化リチウムと反応させて式(I)の化合物を生成することにより得られる。

本発明の電解質には、式(I)の純粋な化合物およびフッ素化反応により得られた混合物の双方を使用できる。電解質特性の再現性のためには、純粋な化合物を用いて電解質溶液を作製することが好ましい。

意外にも、式(I)の化合物は室温にて非プロトン性の極性溶媒中で加水分解耐性を有し、また、とりわけ、それらの化合物は特にそのアルキルラジカルがフッ素によって完全に飽和されていることが実験によって見出された。これに関連して、分子内のフッ素原子の数とともに加水分解抵抗性も増加する。

非プロトン性の極性溶媒とは、以下のような溶媒を意味すると理解すべきである。

- |       |  |
|-------|--|
| ニトリル類 | アセトニトリルまたはベンゾニトリル、   |
| エーテル類 | ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンまたはジメチルテトラヒドロフラン、   |
| エステル類 | ギ酸、酢酸、プロピオン酸のメチルまたはエチルエステル、およびブチロラクトンのような環状エステル類、および例えば炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンのような有機炭酸塩、 |
| アミド類  | ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリジン   |
| または   |  |

スルホン類      ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホンまたは他のスルホラン類

本発明の塩は、さらに、該溶媒に優れた溶解性を示し、特にフッ素により完全に飽和された化合物はほとんど吸湿性を示さない。

これらの化合物は極めて安定であることが実験により示されている。固体状態での乾燥貯蔵の場合、過フッ素化合物は100℃より低い温度においてまったく分解しない。それらは温度がさらに上昇しようとも、熱的に安定であることが証明されている。それは、温度が130℃を超える場合にのみ、わずかに退色する。

例えばジメトキシエタンのような溶液中での貯蔵においてさえ、色調の変化は認められず、また一週間後でさえ、分解産物は検出されない。

このため、本発明の化合物、特に式III、IV、V、VIおよびVIIの化合物はすでに非常に、リチウム電池用の非水性電解質の導電塩として適している。

さらに、これらの化合物を含有する電解質溶液は、顕著な化学的および電気化学的安定性を有する。特にリチウムの析出に先立って、相当する陰イオンの酸化を検出することはできない。

かかる電解質は、式(I)で示される本発明の化合物のような有機リチウム塩に加えて、1以上の非水性有機溶媒および、所望によりさらなる添加物を含む。所望により、本発明の化合物に加えて、すでに公知のリチウム塩もまた導電塩として電解質に加えることができる。かかる電解質および構造またはリチウム電池の操作モードに関するさらなる詳細は、当該技術分野に精通した当業者に公知である。本発明の化合物は、この適用のための公知のリチウム化合物と全く同じように使用することができ、また、これらの条件下で極めて高い安定性を示す。これに対応する電池は、容量および一定した電圧に関して優れた特性を示し、また平均以上の多数回の充電-放電周期を上回る限定されない実用性を示す。

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は本明細書に開示される特徴に限定するものではない。

実施例

実施例1

# ビス(ヘプタフルオロイソプロピル)トリフルオロホスホラン(IIa)およびその誘導体

ジイソプロピルクロロホスフィン、サイモンの方法により、フッ化水素を溶媒として含む電気化学電池中で電気化学的にフッ素化する。使用した円柱形の電池は310cm<sup>3</sup>の容積で、有効表面積S=3.75dm<sup>2</sup>のニッケル陽極と、同じ有効表面積を

有する陰極を備えている。さらに、この電池には冷却器が取り付けられている。電池の温度は電気分解中-5℃に保ち、冷却器は-30℃に保つ。

200gのフッ化水素酸に溶解した57gのジイソプロピルクロロホスフィンを、予め電気分解したフッ化水素酸235gに、特に、以下に示す方法で少量ずつ加えた：

電気分解時間 [A h]	ジイソプロピルクロロホスフィンの量 [g]
0	10
78.1	10
157.4	10
230.6	10
294.0	10
365.2	7

冷却器および2つのPTFEトラップを通過した気体生成物を、-78℃に冷却する。

電気分解は、電圧4.4ないし5.4Vおよび電流密度0.30ないし0.53A/dm<sup>2</sup>にて行い、420Ah(理論値の131%)の電流消費の後に終了させると、約220gの液体生成物が電池から回収される。温度を-20℃に調節し、フッ化水素層から下層を分離した後、18gの粗生成物が得られる。NMR<sup>19</sup>F分光分析により75%のビス(ヘプタフルオロイソプロピル)トリフルオロホスホラン(IIa)、15%のヘプタフルオロイソプロピル(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)トリフルオロホスホラン(IIb)およびビス(hex-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)トリフルオロホスホラン(IIc)がその生成物中に検出される。

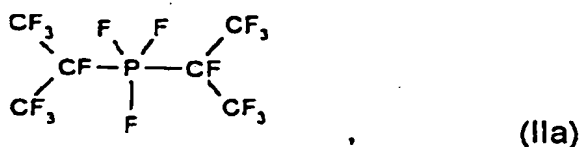
この混合物は、各々これらの化合物のうちの1つを主要成分として含有する画分へと分画蒸留することにより分離することができる。さらに、フッ化水素層の分離の後、低温では液体の生成物33gが冷却トラップから得られる。NMR<sup>19</sup>F分光

分析により調べたところ、これらは主にヘプタフルオロイソプロピルテトラフルオロホスホラン(IIId)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルテトラフルオロホスホラン(IIe)およびペルフルオロプロパンであることが示されている。ペルフルオロプロパンは20℃に加熱することにより留去できる。この残渣は、ヘプタフルオロイソプロピルテトラフルオロホスホラン(IIId)または1,1,1,3,3,3-ヘキサフ

ルオロイソプロピルテトラフルオロホスホラン(IIe)を主成分として含んでなる画分へと分画蒸留することにより分離できる。

得られた化合物は以下のデータにより特徴づけられる：

ビス(ヘプタフルオロイソプロピル)トリフルオロホスホラン(IIa)：



NMR<sup>19</sup>F, ppm：（標準としてCCl<sub>3</sub>Fを含有するCD<sub>3</sub>CNフィルム）

-39.72dtm (3F<sup>1</sup>)

-70.15m (12F<sup>3</sup>)

-171.78dm (2F<sup>2</sup>)

J<sup>2</sup><sub>F1F2</sub>=8.0Hz

NMR<sup>31</sup>P, ppm：（標準として85%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を含有するCD<sub>3</sub>CNフィルム）

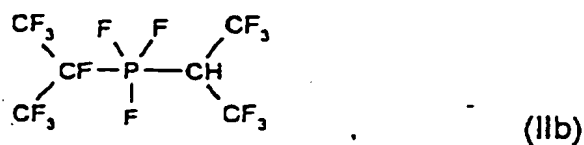
-26.0 qtm

J<sup>1</sup><sub>P, F1</sub>=1083Hz

J<sup>2</sup><sub>P, F2</sub>=102Hz

J<sup>3</sup><sub>P, F3</sub>=4.9Hz

ヘプタフルオロイソプロピル(1,1,1,3,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリフルオロホスホラン (IIb)：



NMR<sup>19</sup>F, ppm : (標準として85%CCl<sub>3</sub>Fを含有するCD<sub>3</sub>CNフィルム)

-33.10dm (3F<sup>1</sup>)

-59.56m (6F<sup>4</sup>)

-70.26m (6F<sup>3</sup>)

-171.90m (1F<sup>2</sup>)

NMR<sup>31</sup>P, ppm : (標準として85%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を含有するCD<sub>3</sub>CNフィルム)

-23.2qdm

J<sup>1</sup><sub>P, F1</sub>=1014.0Hz

J<sup>2</sup><sub>P, F2</sub>=99.0Hz

J<sup>3</sup><sub>P, F3</sub>=5.2Hz

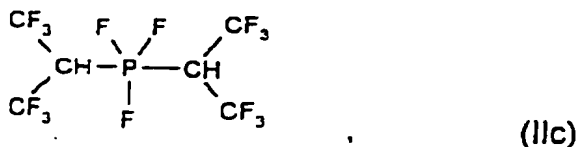
J<sup>3</sup><sub>P, F4</sub>=5.7Hz

J<sup>2</sup><sub>P, H</sub>=11.0Hz

NMR<sup>1</sup>H, ppm : (標準としてTMSを含有するCD<sub>3</sub>CNフィルム)

3.9dm

ビス(ヘキサ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)トリフルオロホスホラン(IIc) :



NMR<sup>19</sup>F, ppm : (標準としてCCl<sub>3</sub>Fを含有するCD<sub>3</sub>CNフィルム)

-25.96dm (3F<sup>1</sup>)

-59.51m (12F<sup>2</sup>)

NMR<sup>31</sup>P, ppm : (標準として85%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>Fを含有するCD<sub>3</sub>CNフィルム)

-20.69qm

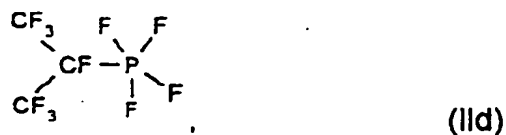
$J^1_{P,F1}=9600\text{Hz}$

$J^3_{P,F2}=11.3\text{Hz}$

NMR<sup>1</sup>H, ppm: (標準としてTMSを含有するCD<sub>3</sub>CNフィルム)

3.9dm

ヘプタフルオロイソプロピルテトラフルオロホスホラン (IIId):



NMR<sup>19</sup>F, ppm ((標準としてCCl<sub>3</sub>Fを含有するCD<sub>3</sub>CNフィルム); -30°C):

-50.10dm (4F<sup>1</sup>)

-72.22m (6F<sup>3</sup>)

-172.83 dm (1 F<sup>2</sup>)

NMR<sup>31</sup>P, ppm ((標準として85%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を含有するCD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>フィルム); -40°C):

-55.3pdsep

$J^1_{P,F1}=1042.0\text{Hz}$

$J^2_{P,F2}=100.0\text{Hz}$

$J^3_{P,F3}=6.0\text{Hz}$

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルテトラフルオロホスホラン (IIe):



NMR<sup>19</sup>F, ppm ((標準としてCCl<sub>3</sub>Fを含有するCD<sub>3</sub>CNフィルム); -30°C):

-40.90dm (4F<sup>1</sup>)

-61.8m (6F<sup>2</sup>)

NMR<sup>31</sup>P, ppm ((標準として85%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を含有するCD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>フィルム); -40°C):

-50.8pdsep



$$J^1_{P, F} = 1003.0 \text{ Hz}$$

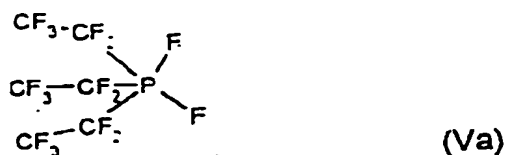
$$J^3_{P, F} = 14.0 \text{ Hz}$$

$$J^2_{P, H} = 27.0 \text{ Hz}$$

## 実施例 2

### トリス(ペンタフルオロエチル)ジフルオロホスホラン(Va)

70gのトリス(ペンタフルオロエチル)ジフルオロホスホラン(Va)を、実施例1に記載された方法と同様に69gの酸化トリエチルホスフィンから製造する。NMR<sup>31</sup>P分光分析データは、文献中のそれと一致している(V. J. Semeniiら; Zh. Obshch. Khim, (Russ.) 1985, 第1巻. 55, 12, 2716-2720) :



NMR<sup>31</sup>P, (標準として85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ を含有する $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ フィルム), ppm :

$$-47.55 \text{ tsep}$$

$$J^1_{P, F} = 1003.0 \text{ Hz}$$

$$J^2_{P, F} = 122.0 \text{ Hz}$$

## 実施例 3

### リチウムビス(ヘプタフルオロイソプロピル)テトラフルオロホスフェート(III)

12g (0.028mol) のビス(ヘプタフルオロイソプロピル)-トリフルオロホスホラン(IIa)を、水分を排除し、マグネチックスターラーを用いて攪拌しつつ、PTFE反応容器中に入れた0.82g (0.031mol) のLiFおよび60mlの予め乾燥したジメトキシエタンからなる溶液にゆっくり加え、温度は氷水浴にて冷却することにより室温に保つ。次いで同じ温度にて1時間攪拌を行い、少量の金属リチウムも加える。この反応混合物を24時間室温に保ち、次いで濾過すれば、直ちに充電式電池用電解質として使用できる。しかしながら、反応中に生成されたリチウムビス(ヘプタフルオロイソプロピル)テトラフルオロホスホネート(III)はまた、高真空のもとで溶媒を留去することによっても単離可能である。

リチウム錯塩(III)、 $\text{Li}^+[\text{i-C}_3\text{F}_7]_2\text{PF}_4^- \times 2\text{DME}$ を単離する。融点：126～128℃  
；130℃まで熱的に安定。

分析：Li

理論値： 0.93%

実測値： 1.15%

溶媒は、数日間、高真空のもとで錯塩を80℃に加熱することにより除去できる。

### 実施例3a

本発明のリチウム塩を製造するためには、実施例1で得られたフルオロホスファン混合物を事前に分画蒸留せず、直接用いることができる。

前記のように、75%の化合物(IIa)、15%の化合物(IIb)、および10%の化合物(Ic)を含んでなる、実施例1からの16gのフルオロホスファン混合物を、1.0gのLiFおよび80mlの乾燥したDMEからなる溶液に加えた。この溶液もまた、濾過の後に直接、電解質として用いることができる。しかしながらリチウム塩もまた、DME溶液に予め乾燥させたヘキサンを加えた場合、溶液から析出すると考えられる。13.6gのリチウムビス(ヘプタフルオロイソプロピル)テトラフルオロホスホネート(III)は、6%リチウムヘプタフルオロイソプロピル(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)-テトラフルオロホスホネート(IV)とともに、乾燥したDMEおよびジブチルエーテル(1:2)からなる溶媒混合物を用いて得られた生成物の再結晶により得られる。

塩類(III)および(IV)の構造は $\text{NMR}^{19}\text{F}$ および $^{31}\text{P}$ 分光分析により検出した。 $\text{NMR}$ スペクトルは、 $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ 溶液中で $\text{CCl}_3^3\text{F}$ とともに、またそうでない場合は85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ を外部標準として測定した。

リチウムビス(ヘプタフルオロイソプロピル)テトラフルオロホスホネート(II)

$\text{NMR}^{19}\text{F}$ , ppm :                   -58.14dm ( $4\text{F}^1$ )  
                                      -71.07pdd ( $12\text{F}^3$ )  
                                      -184.40dpsep ( $2\text{F}^2$ )  
                                       $\text{J}^3_{\text{F}1}, \text{F}2=4.0\text{Hz}$

$J^4_{F1, F3}=10.9\text{Hz}$   
 $J^3_{F2, F3}=4.7\text{Hz}$   
 NMR<sup>31</sup>P, ppm : -149.27ptm  
 -148.42ptm (CD<sub>3</sub>CN溶液)  
 $J^1_{P, F1}=943.0\text{Hz}$   
 $J^2_{P, F2}=75.0\text{Hz}$   
 $J^3_{P, F3}=8.2\text{Hz}$

リチウムヘプタフルオロイソプロピル(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-イソプロピル)テトラフルオロホスホネート(III)

NMR<sup>19</sup>F, ppm : -47.20dddm (4F<sup>1</sup>)  
 -58.01dpd (6F<sup>4</sup>)

-70.79pdd (6F<sup>3</sup>)

-183.50dm (1F<sup>2</sup>)

$J^3_{F1, F2}=4.1\text{Hz}$

$J^3_{H, F1}=4.1\text{Hz}$

$J^3_{F2, F3}=8.0\text{Hz}$

$J^4_{F1, F3}=11.5\text{Hz}$

$J^4_{F1, F4}=11.5\text{Hz}$

NMR<sup>31</sup>P, ppm : -147.37pdm

$J^1_{P, F1}=928.0\text{Hz}$

$J^2_{P, F2}=74.5\text{Hz}$

$J^3_{P, F3}=8.3\text{Hz}$

$J^3_{P, F4}=11.4\text{Hz}$

#### 実施例 4

#### リチウムヘプタフルオロイソプロピルペンタフルオロホスフェート(VIII)

リチウムヘプタフルオロイソプロピルペンタフルオロホスホネート(VIII)は、実施例3に記載したものと同様の方法で、乾燥したジメトキシエタン中でフルオロホスホラン(IIId)をLiFと反応させることにより得られる。記載のように、濾過

後に得られる溶液は直接、電解質溶液として使用することができるか、または前記の塩は高真空下での溶媒の留去により、もしくはヘキサンを加えることによる結晶化により単離できる。

実施例1に従って得られたフルオロホスホランの混合物もまた、予め精製することなく、LiFとそれらを反応させることにより、電解質溶液を製造するために使用することができる。この場合得られる2つのリチウム塩(VIII)および(IX)の溶液もまた、リチウム電池用電解質として使用できる。

塩は双方とも前記した同様の方法で単離できる。

リチウムヘプタフルオロイソプロピルペンタフルオロホスフェート(VIII)

NMR<sup>19</sup>F, ppm: (溶媒: CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>; 標準: CCl<sub>3</sub>F)

-62.62dddsep (4F<sup>1</sup>)

-73.13p (1F<sup>2</sup>)

-71.49pdd (6F<sup>4</sup>)

-183.72dpsepm (1F<sup>3</sup>)

J<sup>2</sup><sub>F1, F2</sub>=45.4Hz

J<sup>3</sup><sub>F1, F3</sub>=3.6Hz

J<sup>3</sup><sub>F3, F4</sub>=4.2Hz

J<sup>4</sup><sub>F1, F4</sub>=11.4Hz

NMR<sup>31</sup>P, ppm: (溶媒: CD<sub>3</sub>CN; 外部標準: 85%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

-148.16pddsep

J<sup>1</sup><sub>P, F1</sub>=841.0Hz

J<sup>1</sup><sub>P, F2</sub>=717.0Hz

J<sup>2</sup><sub>P, F3</sub>=68.7Hz

J<sup>3</sup><sub>P, F4</sub>=4.9Hz

リチウム1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルペンタフルオロ-ホスフェート(IX)

NMR<sup>19</sup>F, ppm: (溶媒: CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>; 標準: CCl<sub>3</sub>F)

-52.95dddsep (4F<sup>1</sup>)

-69.04p ( $1F^2$ )

-59.40dp ( $6F^3$ )

$J^2_{F1, F2}=42.6\text{Hz}$

$J^3_{F1, H}=3.8\text{Hz}$

$J^4_{F1, F3}=12.3\text{Hz}$

NMR $^{31}\text{P}$ , ppm: (溶媒:  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 外部標準:  $85\%\text{H}_3\text{PO}_4$ )

-145.82pddsep

$J^1_{P, F1}=829.0\text{Hz}$

$J^1_{P, F2}=708.0\text{Hz}$

$J^2_{P, H}=29.0\text{Hz}$

$J^3_{P, F3}=12.9\text{Hz}$

リチウムヘプタフルオロプロピルペンタフルオロホスフェート(VIII)を用いて、サイクル実験を行い、その結果を図1に示す。これらの実験は、以下の条件下で

行った:

電位間隔: 0.0~3.0V; 3.0~6.0V

変化速度: 100mV/s

作用電極: pt, 表面積 $1.96 \times 10^3 \text{cm}^2$

参照電極: Li

試験電極: Li

電気化学的安定性: 5.0Vまで

#### 実施例5

#### リチウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート(V)

リチウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート(V)は、実施例3と同様にして、予め乾燥させたジメトキシエタン中で、実施例2と同様にして得られた、対応するフルオロホスホラン(Va)をLiFと反応させることにより得られる。この場合もまた、反応後に得られた反応溶液および濾液は直接、電解質として用いることが可能であるか、またはこの塩(V)は高真空下で溶媒を留去す

るか、もしくはヘキサンを加えてることにより結晶化させて、単離することができる。リチウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスホネート (V)

NMR<sup>19</sup>F, ppm: (溶媒: CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>; 標準: CCl<sub>3</sub>F)

-87.0d (2F<sup>1</sup>)

-43.6dm (1F<sup>2</sup>)

-115.3m (4F<sup>3</sup>)

-115.7m (2F<sup>5</sup>)

-79.7m (3F<sup>6</sup>)

-81.3m (6F<sup>4</sup>)

NMR<sup>31</sup>P, ppm: (溶媒: CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>; 外部標準: 85%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

-149.8tdpt

J<sup>1</sup><sub>P, F1</sub>=902.0Hz

J<sup>1</sup><sub>P, F2</sub>=889.0Hz

J<sup>2</sup><sub>P, F3</sub>=98.0Hz

J<sup>2</sup><sub>P, F5</sub>=83.0Hz

リチウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェートのDME複合体(V)の融点は116~118℃であり、130℃まで熱的に安定である。

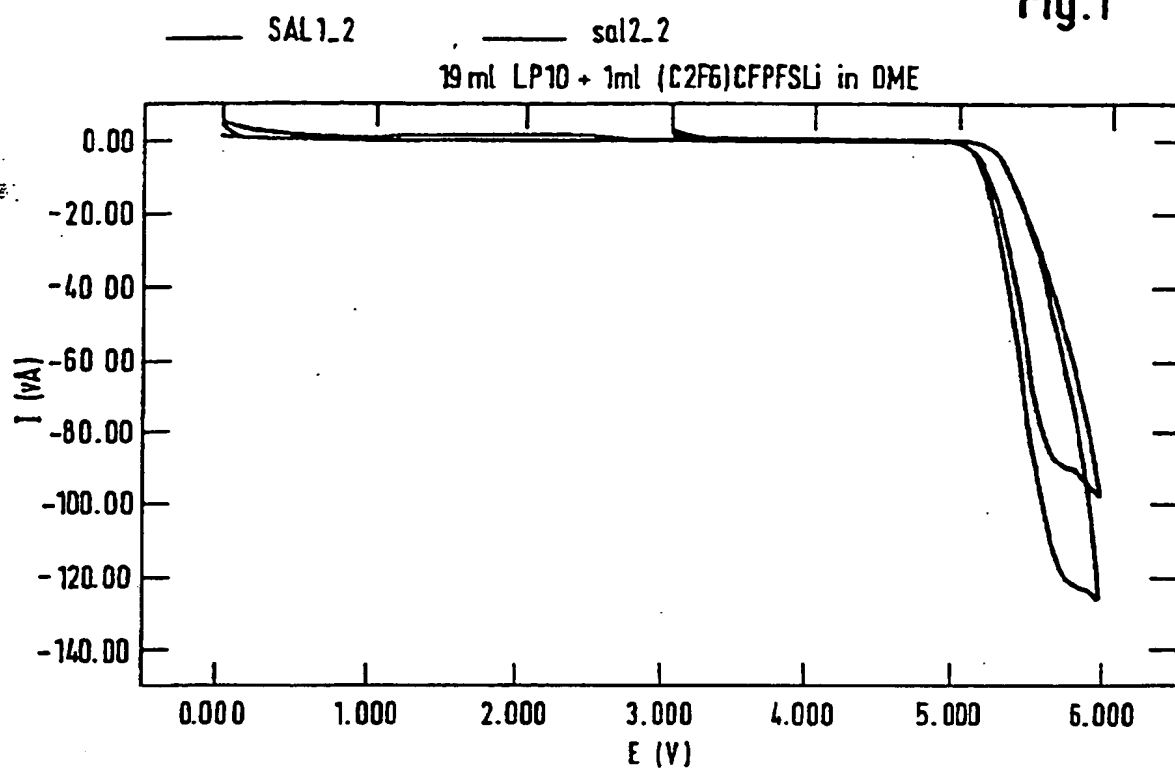
図2: DME中に溶解させ、19mlのLP10を加えたリチウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート(V)1mlを用いてサイクル実験を行った。最初および5回目のサイクル実験の結果を図2に示す。これらの実験は以下の条件下で行った

: 電位間隔: 0.0~3.0V; 3.0~6.0V  
 変化速度: 100mV/s  
 作用電極: pt, 表面積1.96×E<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>  
 参照電極: Li  
 試験電極: Li

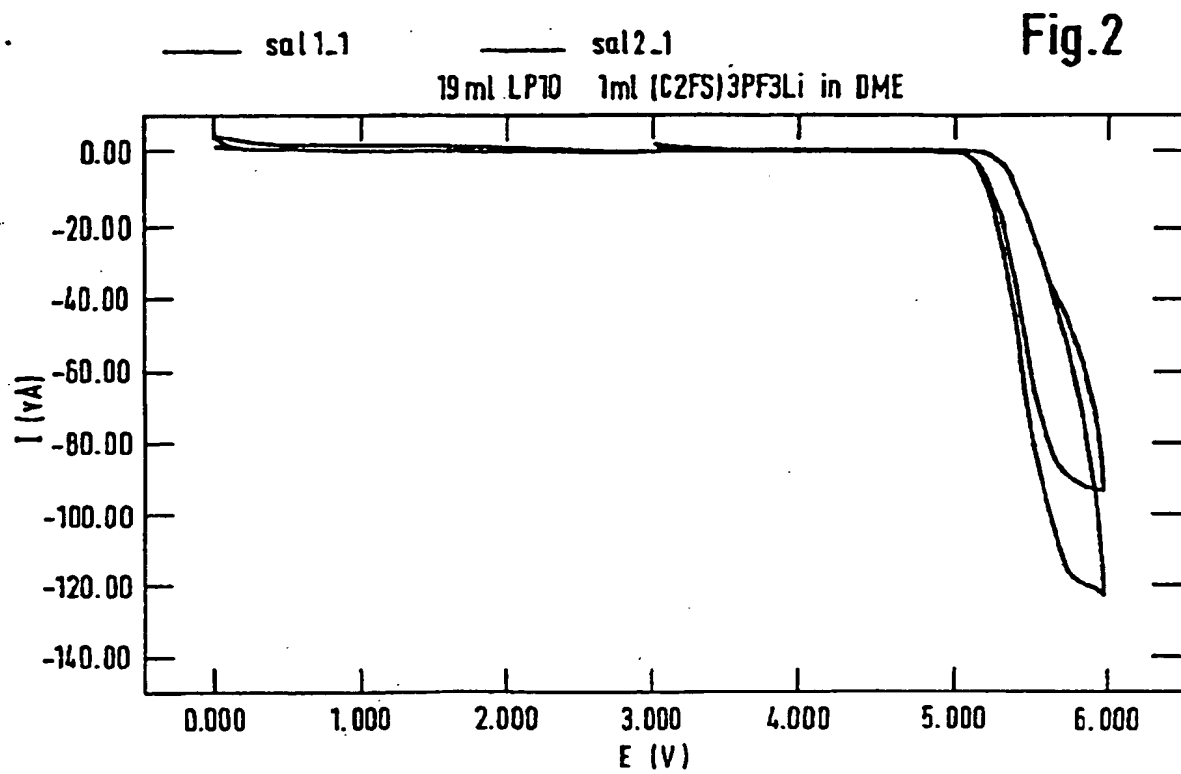
電気化学的安定性: 5.0Vまで

【图 1】

Fig.1



【图2】





【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1998年7月31日(1998. 7. 31)

【補正内容】

### 明細書

フルオロリン酸リチウムおよびそれらの導電塩としての使用

ペルフルオロアルキルフルオロホスホラン類は各種のオルガノフルオロホスホラス化合物の合成のための出発物質として広範囲にわたり興味をもたれている(N. V. Plavenko: “トリス (ペルフルオロアルキル) ホスフィン酸化物およびトリス (ペルフルオロアルキル) ジフルオロホスホラン類とフッ化物イオンとの反応”、Journ. of General Chem. USSR, Vol. 59. 469-473, 1989)。

通常、リチウム二次電池において、ヘキサフルオロリン酸リチウムが導電塩として用いられている。この場合の不利な点は、この塩の加水分解抵抗性が比較的小さいことである。従って、この塩の代替物を見出すために種々の実験が行われた。例えば、WO 88/03331には、…

### 請求の範囲

#### 1. 一般式



{式中、

a は1、2、3、4または5、

b は0または1、

c は0、1、2または3、

d は0、1、2または3、かつ

e は1、2、3または4である

(ただし、リガンド(CH<sub>b</sub>F<sub>c</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>d</sub>)は異なってもよいという条件で、a+eの和は6に等しく、b+c+dの和は3に等しく、かつ、bとcは同時に0とならない) }

で示されるフルオロリン酸リチウムの製造方法であって、

a) 不活性溶媒中で、クロロモノ-またはクロロジ-、クロロトリ-またはクロロテ

トラアルキルホスファン類をフッ素化すること、

b) 得られた生成混合物が、おそらくは蒸留により種々のフッ素化生成物へと分離すること、および

c) 前記フッ素化アルキルホスフィン類を非プロトン性の極性溶媒中、-35ないし60°Cの温度でフッ化リチウムと反応させることを特徴とする方法。

2. -20°Cないし室温、常圧でフッ素化を行う請求項1記載の方法。

3. フッ素化生成物の蒸留精製を不活性ガス雰囲気下で行う請求項1記載の方法

。

4. フッ化リチウムとの反応を室温で行う請求項1記載の方法。

5. 一般式



{式中、

a は1、2、3、4または5、

b は0または1、

c は0、1、2または3、

d は0、1、2または3、かつ

e は1、2、3または4である

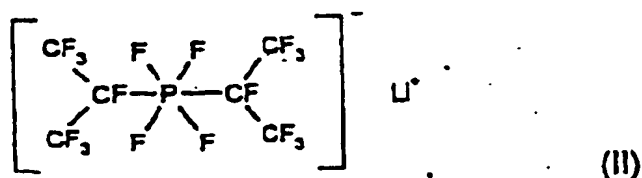
(ただし、リガンド(CH<sub>b</sub>F<sub>c</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>d</sub>)は異なってもよいという条件で、a+eの和は6に等しく、b+c+dの和は3に等しく、かつ、bとcは同時に0とならない)

}

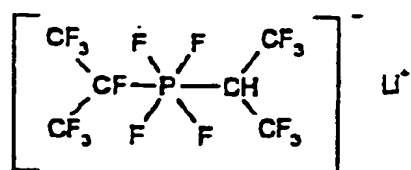
で示されるフルオロリン酸リチウム。

6. 請求項5記載のフルオロリン酸リチウム。

a)

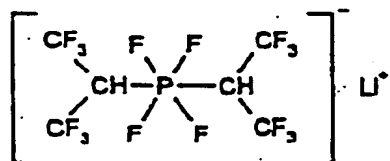


b)



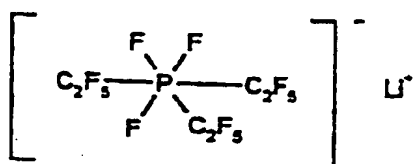
(III)

c)



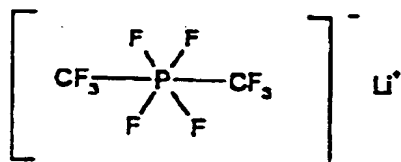
(IV)

d)



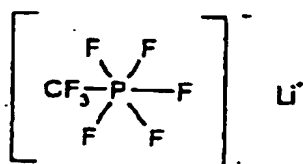
(V)

e)



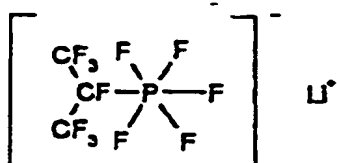
(VI)

f)



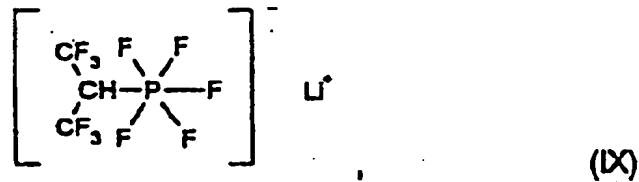
(VII)

g)



(VIII)

h)



7. リチウム電池中の導電塩としての、請求項5および6に記載のフルオロリン酸リチウムの使用。

8. 請求項5および6に記載の一般式(I)で示されるフルオロリン酸リチウムを含んでなるリチウム電池用電解質。

9. 請求項8に記載の電解質を含んでなる二次リチウム電池。

【手続補正書】

【提出日】1999年11月10日(1999.11.10)

【補正内容】

1. 請求の範囲(平成11年3月30日提出の補正書の翻訳文)を別紙のように補正する。
2. 明細書(平成11年3月30日提出の明細書の翻訳文)の第3頁の式(III)の左に記載の「and」を削除する。
3. 同第4頁下から6行目の「クロロフルオロアルキルホスフィン類」を「クロロフルオロアルキルホスファン類」と補正する。
4. 同第5頁第5行の「クロロジイソプロピルホスフィン」を「クロロジイソプロピルホスファン」と補正する。
5. 同第7頁第27行の「ジイソプロピルクロロホスフィン」を「ジイソプロピルクロロホスファン」と補正する。
6. 同第8頁第3行および第6行の「ジイソプロピルクロロホスフィン」を「ジイソプロピルクロロホスファン」と補正する。
7. 同第9頁第10行の $\text{J}^2_{\text{F1F2}}$ を $\text{J}^3_{\text{F1F2}}$ と補正する。
8. 同第10頁第18行の「9600Hz」を「960.0Hz」と補正する。
9. 同第12頁第7行(実施例3の第1行)の「... (III)」を「...」

「(I I)」と補正する。

10. 同第12頁第15行の「テトラフルオロホスホネート (I I I)」を「テトラフルオロホスフェート (I I)」と補正する。

11. 同第12頁第17行の「リチウム錯塩 (I I I)」を「リチウム錯塩 (I I)」と補正する。

12. 同第12頁第22行の「錯塩」を「錯塩 (I I)」と補正する。

13. 同第12頁第25～26行の「フルオロホスファン混合物」を「フルオロホスフォラン混合物」と補正する。

14. 同第13頁第2行の「フルオロホスファン混合物」を「フルオロホスフォラン混合物」と補正する。

15. 同第13頁第6～7行の「・・・テトラフルオロホスホネート (I I I)」を「・・・テトラフルオロホスフェート (I I)」と補正する。

16. 同第13頁第7～8行の「・・・イソプロピル) -テトラフルオロホスホネート (I V)」を「・・・イソプロピル) テトラフルオロホスフェート (I V)」と補正する。

17. 同第13頁第11行の「塩類 (I I I) および (I V)」を塩類「(I I) および (I I I)」と補正する。

18. 同第13頁第14行の「・・・テトラフルオロホスホネート (I I)」を「・・・テトラフルオロホスフェート (I I)」と補正する。

19. 同第13頁第27行の「・・・テトラフルオロホスホネート (I I I)」を「・・・テトラフルオロホスフェート (I V)」と補正する。

20. 同第14頁第15行の「・・・ペンタフルオロホスホネート (V I I I)」を「・・・ペンタフルオロホスフェート (V I I I)」と補正する。

21. 同第16頁第16行の「・・・トリフルオロホスホネート (V)」を「・・・トリフルオロホスフェート (V)」と補正する。

## 1. 一般式 (I)



(I)

{式中、

a は 1、2、3、4 または 5、

b は 0 または 1、

c は 0、1、2 または 3、

d は 0、1、2 または 3、かつ

e は 1、2、3 または 4 である

(ただし、リガンド  $(\text{CH}_b\text{F}_c(\text{CF}_3)_d)$  は異なってもよいという条件で、 $a+e$  の和は 6 に等しく、 $b+c+d$  の和は 3 に等しく、かつ、 $b$  と  $c$  は同時に 0 とならない) }

で示されるフルオロリン酸リチウムの製造方法であって、

a) モノクロローまたはフルオロー、ジクロローまたはジフルオロー、クロロフルオロアルキルホスファン類、クロロモノー、クロロジ、クロロトリまたはクロロテトラアルキルホスホラン類、フルオロモノー、フルオロジ、フルオロトリまたはフルオロテトラアルキルホスホラン類、もしくはトリフルオロモノヒドロアルキルホスホラン類を不活性溶媒中で電気化学的にフッ素化すること、

b) 得られた生成混合物を、蒸留により種々のフッ素化生成物へと分離すること、および

c) 前記フッ素化アルキルホスファン類を非プロトン性の極性溶媒中、 $-35$  ないし  $60^\circ\text{C}$  の温度でフッ化リチウムと反応させること

を特徴とする方法。

2.  $-20^\circ\text{C}$  ないし室温、常圧でフッ素化を行うことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

3. フッ素化生成物の蒸留精製を不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

4. フッ化リチウムとの反応を室温で行うことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 5. 一般式 (I)



(I)

{式中、

aは1、2、3、4または5、

bは0または1、

cは0、1、2または3、

dは0、1、2または3、かつ

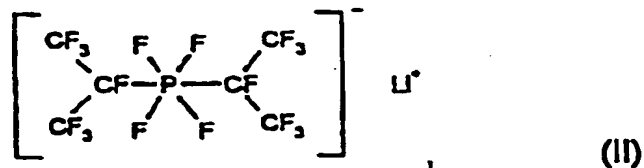
eは1、2、3または4である

(ただし、リガンド $(\text{CH}_b\text{F}_c(\text{CF}_3)_d)$ は異なってもよいという条件で、 $a+e$ の和は6に等しく、 $b+c+d$ の和は3に等しく、かつ、bとcは同時に0とならない)

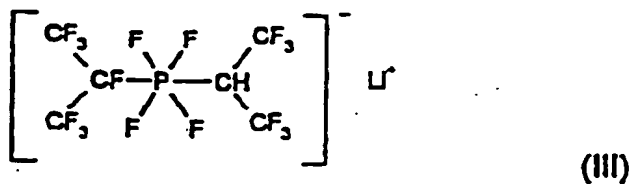
で示されるフルオロリン酸リチウム。

6. 下記式 (I I) ないし (I X) で表される請求項5記載のフルオロリン酸リチウム。

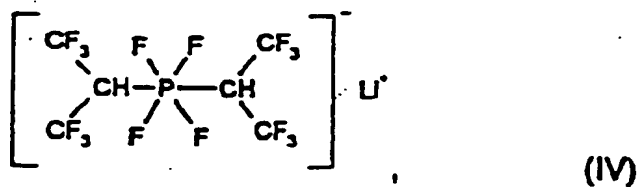
a)



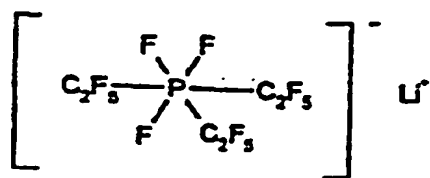
b)



c)

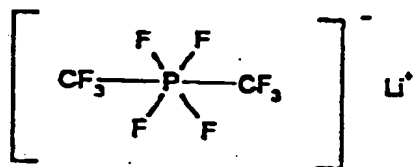


d)



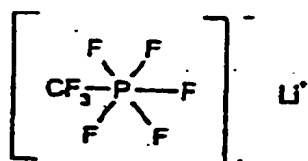
(V)

e)



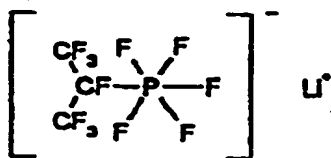
(VI)

f)



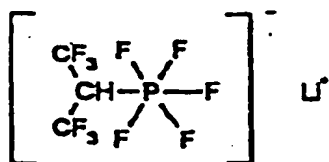
(VII)

g)



(VIII)

h)



(IX)

7. リチウム電池中の導電塩としての、請求項5に記載のフルオロリン酸リチウムの使用。

8. フルオロリン酸リチウムが請求項6の式 (I I) ないし (I X) で表されることを特徴とする請求項7に記載の使用。

9. 請求項5に記載の一般式 (I) で示されるフルオロリン酸リチウムを含んで



なるリチウム電池用電解質。

10. フルオロリン酸リチウムが請求項6の式(I I)ないし(I X)で表されることを特徴とする請求項9に記載のリチウム電池用電解質。

11. 請求項9に記載の電解質を含んでなる二次リチウム電池。

12. 電解質が請求項10に記載の電解質であることを特徴とする請求項11に記載の二次リチウム電池。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05230

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C07F9/28 H01M10/08 C07F9/535		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07F H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 900 854 A (RICHARD C. WINTERTON) 13 February 1990 see in particular column 2, lines 55-59	1-10
A	N. V. PAVLENKO: "Reaction of tris(perfluoroalkyl)phosphine oxides and tris(perfluoroalkyl)difluorophosphoranes with fluoride ion" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., vol. 59, no. 3, - 20 August 1989 NEW YORK US, pages 469-473, XP002053432	1-4,6,7
X	see the whole document --- -/-	5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are cited in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 January 1998		10/02/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2206 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 400 nl, Fac. (+31-70) 340-3015		Authorized Officer
		Beslier, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05230

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	E. L. MUETTERTIES: "Five-coordinate stereochemistry" INORGANIC CHEMISTRY., vol. 3, no. 9, 1964, EASTON US, pages 1298-1303, XP002053433 see table I	5
X	HEINZ OBERHAMMER: "Molecular structures of phosphorus compounds.10." INORGANIC CHEMISTRY., vol. 21, no. 1, 1982, EASTON US, pages 275-281, XP002053434 see the whole document	5
A	WO 88 03331 A (CNRS) 5 May 1988 cited in the application see the whole document	6-10
A	WO 94 27335 A (WÜHR, MANFRED) 24 November 1994 see the whole document	6-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05230

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4900854 A	13-02-90	NONE	
WO 8803331 A	05-05-88	FR 2606217 A	06-05-88
		AT 128271 T	15-10-95
		CA 1330226 A	14-06-94
		DE 3751532 D	26-10-95
		DE 3751532 T	14-03-96
		EP 0290511 A	17-11-88
		JP 7060688 B	28-06-95
		JP 1501822 T	22-06-89
		US 5021308 A	04-06-91
		US 5162177 A	10-11-92
		US 5260145 A	09-11-93
WO 9427335 A	24-11-94	DE 4316104 A	17-11-94
		AU 6794694 A	12-12-94
		DE 59401547 D	20-02-97
		EP 0698301 A	28-02-96
		US 5660947 A	26-08-97

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 イグナツィーフ、ニコライ

ドイツ連邦共和国 デー—47058 ジュイ

スブルク プリンツェンシュトラッセ